

**NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

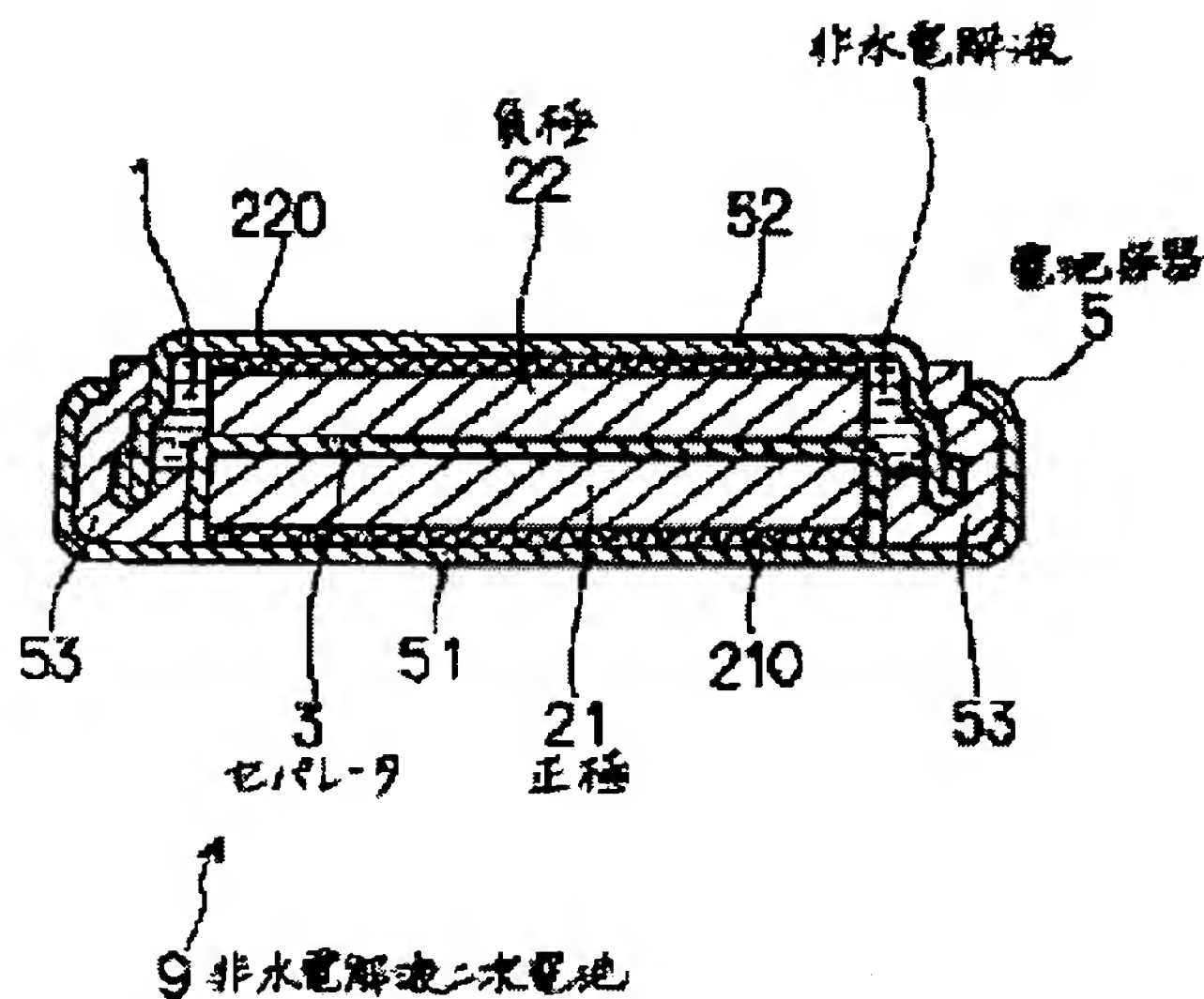
**Patent number:** JP9139233  
**Publication date:** 1997-05-27  
**Inventor:** KAWAI MIHO  
**Applicant:** DENSO CORP  
**Classification:**  
- **International:** H01M10/40; C07D207/02; C07D231/02; C07D233/02;  
C07D249/02  
- **European:**  
**Application number:** JP19960090157 19960318  
**Priority number(s):**

Report a data error here

**Abstract of JP9139233**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, capable of using it for a long time.

**SOLUTION:** This battery has a positive electrode 21 capable of storing and releasing lithium; a negative electrode 22 composed of lithium metal, lithium alloy, or substance or conductive substance capable of storing and releasing lithium; a separator 3 provided between both the batteries; a nonaqueous electrolyte 1 impregnated in the separator 3, and a battery vessel 5. The nonaqueous electrolyte contains a heterocyclic compound composed of one kind or two kinds or more selected from the group of 1,2,4-triazole, 1,2,3-triazole, pyrazole, imidazole, and pyrrole. The negative electrode 22 is preferable to be applied by surface treatment by treating liquid containing the heterocyclic compound.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-139233

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A Z
C 0 7 D 207/02 231/02 233/02			C 0 7 D 207/02 231/02 233/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-90157

(22) 出願日 平成8年(1996)3月18日

(31) 優先権主張番号 特願平7-262164

(32) 優先日 平7(1995)9月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 川合 みほ

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電

装株式会社内

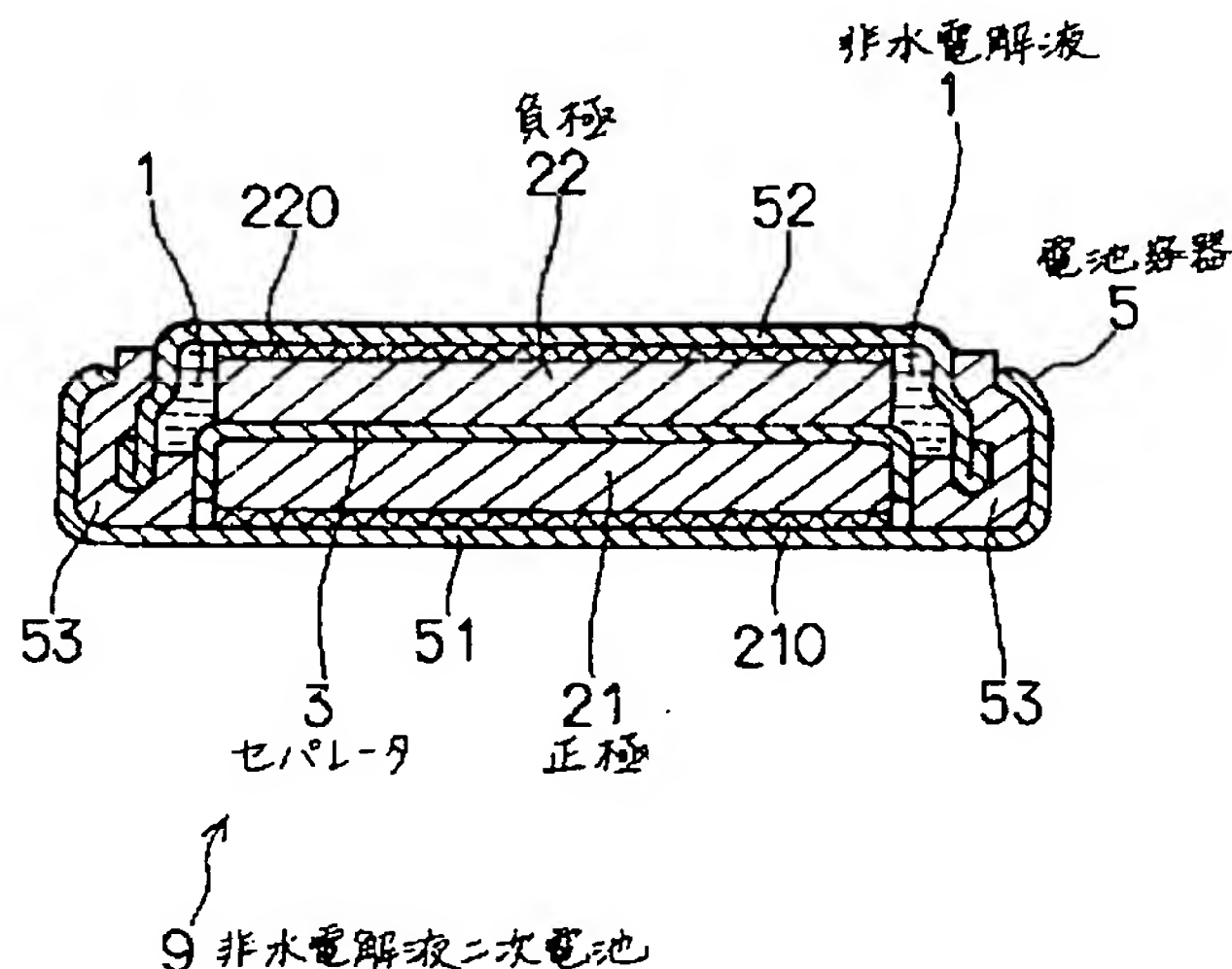
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 長期間使用することができる非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】 リチウムを吸蔵、放出できる正極21と、リチウム金属、リチウム合金若しくはリチウムを吸蔵、放出できる物質又は導電性物質からなる負極22と、両極の間に設けたセパレータ3と、該セパレータに含浸させた非水電解液1と、電池容器5とを有する。非水電解液は、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、及びピロールのグループから選ばれる1種又は2種以上からなる複素環式化合物を含有する。負極22は、上記複素環式化合物を含む処理液により表面処理が施されていることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを吸蔵、放出できる正極と、リチウム金属、リチウム合金若しくはリチウムを吸蔵、放出できる物質又は導電性物質からなる負極と、上記正極と負極との間に設けたセパレータと、該セパレータに含浸させた非水電解液と、電池容器とを有する非水電解液二次電池において、上記非水電解液は、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、及びピロールのグループから選ばれる 1 種又は 2 種以上からなる複素単環式化合物を含有すること

を特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記非水電解液は、上記複素単環式化合物を  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  以上、 $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  未満の割合で含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 3】 リチウムを吸蔵、放出できる正極と、リチウム金属、リチウム合金若しくはリチウムを吸蔵、放出できる物質又は導電性物質からなる負極と、上記正極と負極との間に設けたセパレータと、該セパレータに含浸させた非水電解液と、電池容器とを有する非水電解液二次電池において、上記負極は、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、及びピロールのグループから選ばれる 1 種又は 2 種以上からなる複素単環式化合物を含有する処理液により表面処理が施されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 4】 請求項 3 において、上記処理液は、上記複素単環式化合物を  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  以上、 $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  未満の割合で含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、例えばコードレス電源、電気自動車等における電源として用いられる、充電により再利用可能な、非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来技術】 リチウム等を吸蔵、放出できる正極及び負極と非水電解液とからなる非水電解液二次電池は、高電圧で、高エネルギー密度を有する。そのため、近年、コードレス電源、小型携帯用電源、或いは電気自動車等における電源としての利用が期待されている。

## 【0003】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の非水電解液二次電池を、各種電源として使用するに当たっては、更に、電池の高寿命化が求められる。かかる電池寿命を支配する要因としては、充放電サイクルに伴う負極上へのデンドライト生成、負極表面の状態に起因する電流集中、非水電解液と負極の副反応等があげられる。これらの要因には、負極表面の状態が大きく寄与しており、負極表面被膜を制御する必要がある。

【0004】 本発明はかかる従来の問題点に鑑み、長期間使用することができる非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題の解決手段】 本願に係る第 1 発明は、請求項 1 に記載のように、リチウムを吸蔵、放出できる正極と、リチウム金属、リチウム合金若しくはリチウムを吸蔵、放出できる物質又は導電性物質からなる負極と、上記正極と負極との間に設けたセパレータと、該セパレータに含浸させた非水電解液と、電池容器とを有する非水電解液二次電池において、上記非水電解液は、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、及びピロールのグループから選ばれる 1 種又は 2 種以上からなる複素単環式化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池である。

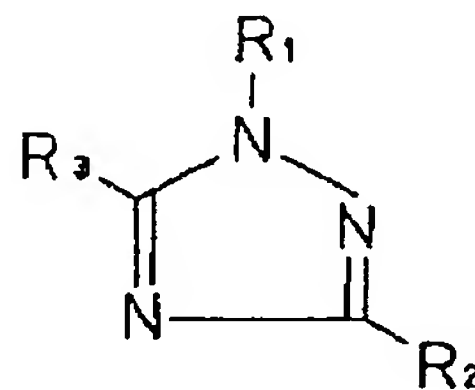
【0006】 第 1 発明においては、非水電解液に上記の複素単環式化合物が添加されている。そのため、負極表面が改質され、電流集中を防止でき、デンドライトの成長を抑制することができる。また、電池の内部抵抗が小さくなり、かつ電池の保存性も向上する。従って、電池を長期間使用することができる。

【0007】 上記のごとき優れた性能を発揮する理由は、以下によるものと考えられる。即ち、上記複素単環式化合物は、N-H 結合を持ち、リチウムとの相互作用性が高い。そのため、複素単環式化合物の N-H 結合の水素原子が非水電解液中で解離し、非水電解液と負極との界面において形成した被膜層と反応して、被膜層を抵抗の低い層に改質する。この被膜層が負極と非水電解液との反応を抑制しているものと思われる。

【0008】 上記 1, 2, 4-トリアゾールは、下記の「化 1」に示す一般式により表されるものである。

## 【0009】

## 【化 1】

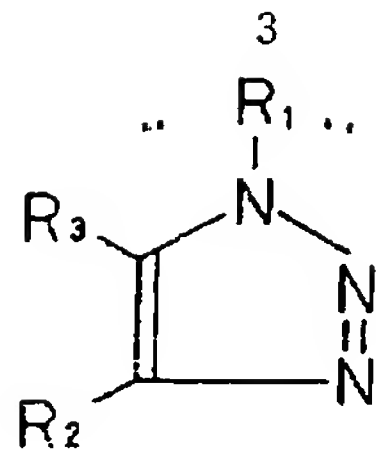


## 1, 2, 4-トリアゾール

【0010】 上記 1, 2, 3-トリアゾールは、下記の「化 2」に示す一般式により表されるものである。

## 【0011】

## 【化 2】

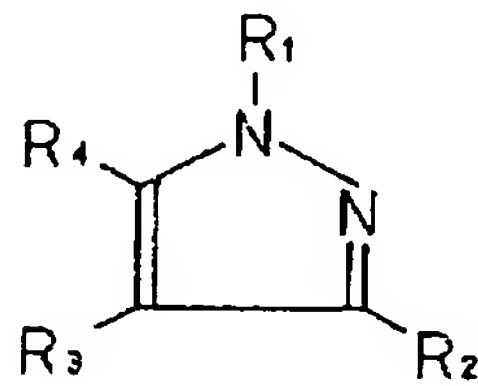


1, 2, 3-トリアゾール

【0012】上記ピラゾールは、下記の「化3」に示す一般式により表されるものである。

【0013】

【化3】

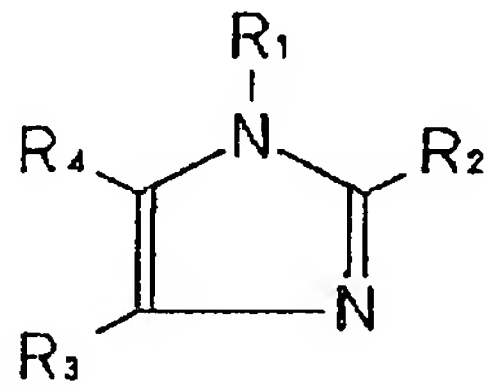


ピラゾール

【0014】上記イミダゾールは、下記の「化4」に示す一般式により表されるものである。

【0015】

【化4】

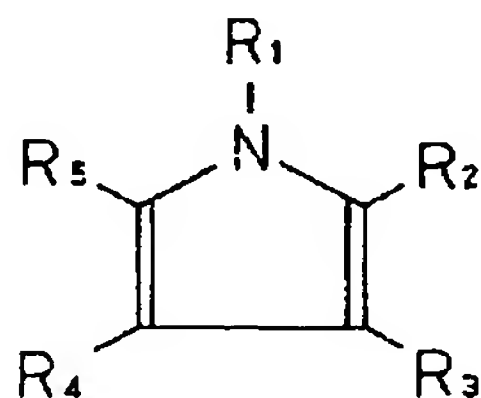


イミダゾール

【0016】上記ピロールは、下記の「化5」に示す一般式により表されるものである。

【0017】

【化5】



ピロール

【0018】上記「化1」～「化5」に示されるR<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、置換基を意味する。R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、-H、アルキル基、アミノ基、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、フェニル基、アクリル基等の置換基である。R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、互いに異なったものでもよいし、また同一のものでもよい。

【0019】次に、請求項2に記載のように、上記非水電解液は、上記複素単環式化合物を0.01mol/dm<sup>3</sup>以上、0.2mol/dm<sup>3</sup>未満の割合で含有すること

4

が好ましい。0.01mol/dm<sup>3</sup>未満の場合には、電池の内部抵抗が高くなるおそれがある(図14参照)。また、電池の充放電のサイクル特性も低くなるおそれがある(図15、表1参照)。一方、0.2mol/dm<sup>3</sup>以上の場合には、使用初期の内部抵抗値は低いものの、長期使用により内部抵抗値が高くなるおそれがある(図14参照)。また、サイクル試験後の放電容量も低下するおそれがある(表1参照)。

【0020】次に、本願に係る第2発明は、請求項3に記載のように、リチウムを吸蔵、放出できる正極と、リチウム金属、リチウム合金若しくはリチウムを吸蔵、放出できる物質又は導電性物質からなる負極と、上記正極と負極との間に設けたセパレータと、該セパレータに含浸させた非水電解液と、電池容器とを有する非水電解液二次電池において、上記負極は、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、及びピロールのグループから選ばれる1種又は2種以上からなる複素単環式化合物を含有する処理液により表面処理が施されていることを特徴とする非水電解液二次電池である。

【0021】第2発明は、複素単環式化合物を負極の処理液に添加している点が、複素単環式化合物を非水電解液に添加している第1発明と異なる。即ち、上記処理液は、負極の表面処理をする役割を果たす。一方、上記非水電解液は、負極との界面の反応を抑制して負極表面を改質する役割を果たす。上記処理液と上記非水電解液との作用機構は同じである。

【0022】第2発明において、処理液に含まれる複素単環式化合物は、上記第1発明と同様である。上記処理液による表面処理方法としては、例えば負極を処理液に浸漬する方法がある。

【0023】第2発明においては、複素単環式化合物を含む処理液により負極の表面処理を行っているため、上記第1発明と同様の効果を発揮することができる。その理由は、上記複素単環式化合物が、上記と同様に負極表面の被膜層を低い抵抗性に改質し、この被膜層が負極と非水電解液との反応を抑制しているものと思われる。

【0024】第2発明における1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、及びピロールは、上記第1発明と同様の理由により同様のものを用いることが好ましい。上記処理液は、請求項4に記載のように、上記複素単環式化合物を0.01mol/dm<sup>3</sup>以上、0.2mol/dm<sup>3</sup>未満の割合で含有することが好ましい。その理由は、上記第1発明における複素単環式化合物の場合と同様である。

【0025】

【発明の実施の形態】まず、各種の実施例及び比較例における非水電解液二次電池の基本構成について、図13を用いて説明する。非水電解液二次電池9は、図13に示すごとく、リチウムを吸蔵、放出できる正極21と、



リチウム金属、リチウム合金若しくはリチウムを吸蔵、放出できる物質又は導電性物質からなる負極22と、正極21と負極22との間に設けたセパレータ3と、該セパレータに含浸させた非水電解液1と、電池容器5とを有している。

【0026】非水電解液1は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解したものである。

【0027】正極21は、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を正極活物質とする合剤をペレット状に加圧成形したものである。負極22は、リチウム箔である。セパレータ3は、ポリプロピレン不織布である。また、正極21及び負極22は、いずれもセパレータ3と反対側に集電体210、220を設けている。正極側集電体210はステンレス鋼を、負極側集電体220はニッケルエキスパンドメタルを用いている。

【0028】電池容器5は、正極側容器51と、負極側容器52と、両者を電気絶縁すると共に固定するためのガスケット53とからなる。正極側容器51及び負極側容器52はステンレス鋼を、ガスケット53はポリプロピレンを用いている。本例の非水電解液二次電池9は、コイン型非水電解液二次電池である。以下、実施例1～16、比較例C1～C4について、個別に説明する。

【0029】（実施例1）本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に複素単環式化合物としての1H-1, 2, 4-トリアゾールを溶解した非水電解液を用いている。即ち、本例における非水電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解し、更に、1H-1, 2, 4-トリアゾール（図1）を0.01mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解したものである。その他は、上記基本構成と同様である。

【0030】（実施例2）本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に1H-1, 2, 4-トリアゾールを0.05mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解した非水電解液を用いている。即ち、本例における非水電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解し、更に、1H-1, 2, 4-トリアゾール（図1）を0.05mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解したものである。その他は、上記基本構成と同様である。

【0031】（比較例C1）本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液そのものを非水電解液として用いている。即ち、本例における非水電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解したものである。その他は、上

記基本構成と同様である。

【0032】（比較例C2）本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に1H-1, 2, 4-トリアゾールを0.005mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解した非水電解液を用いている。即ち、本例における非水電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解し、更に、1H-1, 2, 4-トリアゾール（図1）を0.005mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解したものである。その他は、上記基本構成と同様である。

【0033】（比較例C3）本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に1H-1, 2, 4-トリアゾールを0.2mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解した非水電解液を用いている。即ち、本例における非水電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解し、更に、1H-1, 2, 4-トリアゾール（図1）を0.2mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解したものである。その他は、上記基本構成と同様である。

【0034】（実施例3）本例の非水電解液二次電池は、1H-1, 2, 4-トリアゾールを含む処理液により、表面処理を施した負極を用いている。即ち、本例における負極は、以下の処理液にリチウム金属を浸漬することにより得たものである。処理液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容積混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解し、更に、1H-1, 2, 4-トリアゾール（図1）を0.05mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解したものである。その他は、上記基本構成と同様である。

【0035】（比較例C4）本例の非水電解液二次電池は、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの等容積混合溶媒に電解質を溶解した非水電解液を用いている。即ち、本例における非水電解液は、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解したものである。その他は、上記基本構成と同様である。

【0036】（実施例4）本例の非水電解液二次電池は、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの等容積混合溶媒に電解質及び1H-1, 2, 4-トリアゾールを溶解した非水電解液を用いている。即ち、本例における非水電解液は、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解し、更に、1H-1, 2, 4-トリアゾール（図1）を0.01mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解したものである。その他は、上記基本構成と同様である。

【0037】（実施例5）本例の非水電解液二次電池

は、上記基本構成の非水電解液に更に1H-1、2、3-トリアゾールを溶解した非水電解液を用いている。即ち、本例における非水電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解し、更に、1H-1、2、3-トリアゾール(図2)を0.05mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解したものである。その他は、上記基本構成と同様である。

【0038】(実施例6)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に2H-1、2、3-トリアゾール(図3)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0039】(実施例7)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に、4H-1、2、4-トリアゾール(図4)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0040】(実施例8)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更にイミダゾール(図6)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0041】(実施例9)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更にピラゾール(図5)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0042】(実施例10)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更にピロール(図7)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0043】(実施例11)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に3-アミノ-1、2、4-トリアゾール(図8)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0044】(実施例12)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に3-アミノ-5-メチルチオ-1H-1、2、4-トリアゾール(図9)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0045】(実施例13)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に5-アミノ-1-エチルピラゾール(図10)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0046】(実施例14)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に3-アミノ-4-ピラゾールカルボニトリル(図11)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0047】(実施例15)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の非水電解液に更に2-フェニルイミダゾール(図12)を溶解しているほかは、上記実施例5と同様である。

【0048】(実施例16)本例の非水電解液二次電池は、上記基本構成の等容積混合溶媒としてエチレンカーボネートとジメトキシエタンとを用いている。即ち、本

例における非水電解液は、上記等容積混合溶媒に、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>濃度となるように溶解し、更に、3-アミノ-1、2、4-トリアゾール(図8)を0.05mol/dm<sup>3</sup>濃度となるよう溶解したものである。その他は、上記基本構成と同様である。

【0049】(実験例1)まず、上記実施例1~3および比較例C1~C3の非水電解液二次電池について、その内部抵抗の経時変化を測定し、その結果を図14に示した。同図に示すように、実施例1、3の電池は、比較例C1の電池に比べて内部抵抗値が低く、経時変化も少なく、保存性に優れている。これは、実施例1において、複素単環式化合物(1H-1、2、4-トリアゾール)が負極表面被膜と反応し、抵抗の低い被膜層に改質しているためであると考えられる。

【0050】また、時間が経過すると内部抵抗値が余り変化しなくなることから、複素単環式化合物と負極表面被膜との反応は、ある程度で平行状態になり、抵抗の低い安定な被膜層が形成されているものと考えられる。

【0051】また、実施例3で内部抵抗値が低いことから、予めリチウム金属(負極)表面を複素単環式化合物で処理すると、非水電解液と負極リチウムとの反応が抑制されることもわかった。一方、比較例C2では、複素単環式化合物無添加の比較例C1と同等の内部抵抗値を示した。このことは、複素単環式化合物を0.005mol/dm<sup>3</sup>という極めて少量を添加した比較例C2では、添加による負極面改質効果が見られないことを示している。

【0052】また、比較例C3では、初期の内部抵抗が低いものの、日が経過するにつれて内部抵抗値が増加してきた。抵抗が高くなった比較例C3の電池を解体してみたところ、リチウム負極表面上に析出物が生成していた。これは、複素単環式化合物の過剰添加による副反応が生じたものと考えられる。以上のことより、0.01mol/dm<sup>3</sup>以上、0.2mol/dm<sup>3</sup>未満の割合で、複素単環式化合物を電解液に溶解させると、表面改質効果が現れることがわかる。

【0053】(実験例2)本例においては、上記実施例1~16の電池と比較例C1~C4の電池について充放電試験を行い、サイクル特性を評価した。充放電条件は、充電電流密度2.0mA/cm<sup>2</sup>、充電上限電圧4.1V、充電時間5時間、放電電流密度2.0mA/cm<sup>2</sup>、放電下限電圧2.0Vとした。測定結果の一例を図15に示した。

【0054】同図に示すように、比較例C1に比べて実施例1では劣化速度が緩やかになっており、サイクル特性が向上している。更に、充放電効率もより高くなっている。これは、複素単環式化合物により、電流集中を防止し、デンドライト成長が抑制されているためであると考えられる。

【0055】（実験例3）本例においては、実施例1～16と比較例C1～C4の電池の各初期放電容量を100とし、20サイクル後の放電容量及び充放電効率を測定し、その結果を表1、表2に示した。同表には、予め負極の表面処理をした電池（実施例3）でも、実施例1と同等の効果が現れている。即ち、初期の負極の表面被膜の状態が大きくサイクル特性に効果を及ぼしていると考えられる。

\* 【表1】

表1：各例の初期放電容量を100とした場合の20サイクル後の放電容量%（実施例1～10、比較例C1～C4）

	複素単環式化合物				放電容量 (%)	充放電効率 (%)
	種類	濃度(moldm <sup>-3</sup> )	溶媒	用途		
比較例C1	—	0	エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合	非水電解液に溶解	67.1	90.3
比較例C2	1H-1,2,4- トリアゾール	0.005	↑	↑	65.9	89.0
実施例1	↑	0.01	↑	↑	85.6	96.4
実施例2	↑	0.05	↑	↑	83.5	95.8
比較例C3	↑	0.2	↑	↑	30.2	69.2
実施例3	↑	0.05	↑	負極処理液に溶解	84.2	97.1
比較例C4	—	0	プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合	非水電解液に溶解	65.3	91.8
実施例4	1H-1,2,4- トリアゾール	0.01	↑	↑	82.8	96.5
実施例5	1H-1,2,3- トリアゾール	0.05	エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合	↑	85.1	97.9
実施例6	2H-1,2,3- トリアゾール	↑	↑	↑	78.9	94.2
実施例7	4H-1,2,4- トリアゾール	↑	↑	↑	79.0	94.7
実施例8	イミダゾール	↑	↑	↑	77.4	93.8
実施例9	ピラゾール	↑	↑	↑	80.7	95.4
実施例10	ピロール	↑	↑	↑	79.5	96.0

【0058】

※30※ 【表2】

表2：各例の初期放電容量を100とした場合の20サイクル後の放電容量%（実施例11～16）

	複素単環式化合物				放電容量 (%)	充放電効率 (%)
	種類	濃度(moldm <sup>-3</sup> )	溶媒	用途		
実施例11	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	0.05	エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合	非水電解液に溶解	83.6	97.2
実施例12	3-アミノ-5-メチルチオ-1H-1,2,4-トリアゾール	↑	↑	↑	81.3	96.1
実施例13	5-アミノ-1-エチルピラゾール	↑	↑	↑	84.2	96.3
実施例14	3-アミノ-4-ピラゾールカルボニトリル	↑	↑	↑	79.6	95.9
実施例15	2-フェニルイミダゾール	↑	↑	↑	82.4	97.3
実施例16	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	↑	エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合	↑	84.1	96.8

【0059】尚、本発明において、非水電解液は、上記複素単環式化合物の他に、電解質と、溶媒とを含有している。電解質としては、例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>等のリチウム化合物を用いることができる。溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカー

ボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、スルホラン、ジメチルスルホキシド等のグループから選ばれる一種又は二種以上を用いることができる。また、上記の各種非水電解液は、負極の処理液としても用いることができる。

【図面の簡単な説明】



【図1】本発明に関する複素単環式化合物である、1H-1, 2, 4-トリアゾールの化学構造式の説明図。

【図2】本発明に関する複素単環式化合物である、1H-1, 2, 3-トリアゾールの化学構造式の説明図。

【図3】本発明に関する複素単環式化合物である、2H-1, 2, 3-トリアゾールの化学構造式の説明図。

【図4】本発明に関する複素単環式化合物である、4H-1, 2, 4-トリアゾールの化学構造式の説明図。

【図5】本発明に関する複素単環式化合物である、ピラゾールの化学構造式の説明図。

【図6】本発明に関する複素単環式化合物である、イミダゾールの化学構造式の説明図。

【図7】本発明に関する複素単環式化合物である、ピロールの化学構造式の説明図。

【図8】本発明に関する複素単環式化合物である、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールの化学構造式の説明図。

【図9】本発明に関する複素単環式化合物である、3-アミノ-5-メチルチオ-1H-1, 2, 4-トリアゾールの化学構造式の説明図。

【図10】本発明に関する複素単環式化合物である、5

-アミノ-1-エチルピラゾールの化学構造式の説明図。

【図11】本発明に関する複素単環式化合物である、3-アミノ-4-ピラゾールカルボニトリルの化学構造式の説明図。

【図12】本発明に関する複素単環式化合物である、2-フェニルイミダゾールの化学構造式の説明図。

【図13】実施例1～16及び比較例C1～C4の非水電解液二次電池の断面図。

10 【図14】実施例1～3及び比較例C1～C3についての内部抵抗値の経時変化を示す線図。

【図15】実施例1及び比較例C1についてのサイクル特性を示す線図。

【符号の説明】

1... 非水電解液,

21... 正極,

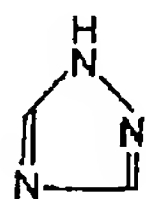
22... 負極,

3... セパレータ,

5... 電池容器,

20 9... 非水電解液二次電池,

【図1】



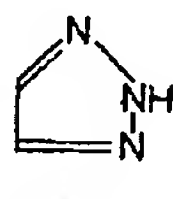
1H-1, 2, 4-トリアゾール

【図2】



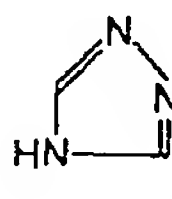
1H-1, 2, 3-トリアゾール

【図3】



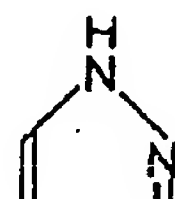
2H-1, 2, 3-トリアゾール

【図4】



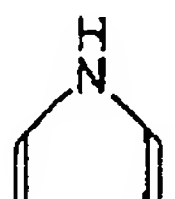
4H-1, 2, 4-トリアゾール

【図5】



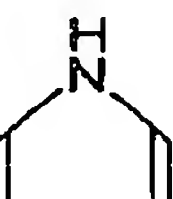
ピラゾール

【図6】



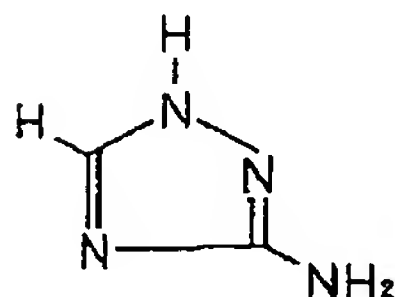
イミダゾール

【図7】



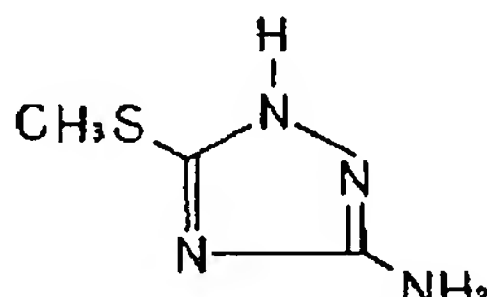
ピロール

【図8】



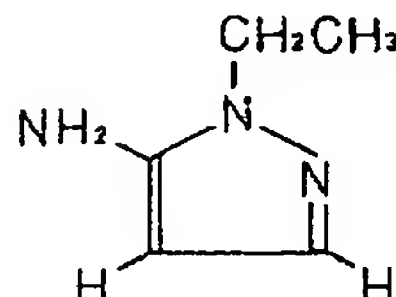
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール

【図9】



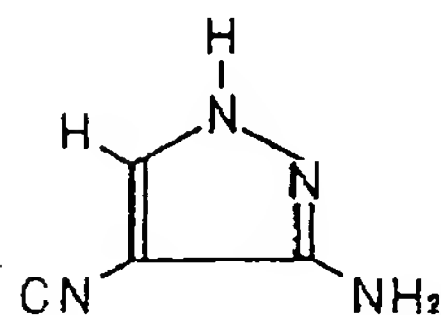
3-アミノ-5-メチルチオ-1H-1, 2, 4-トリアゾール

【図10】



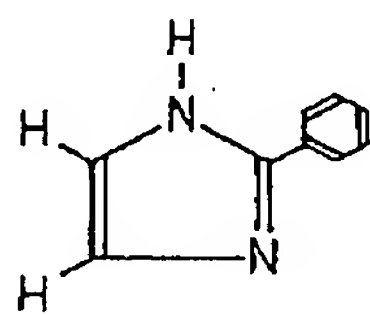
5-アミノ-1-エチルピラゾール

【図11】



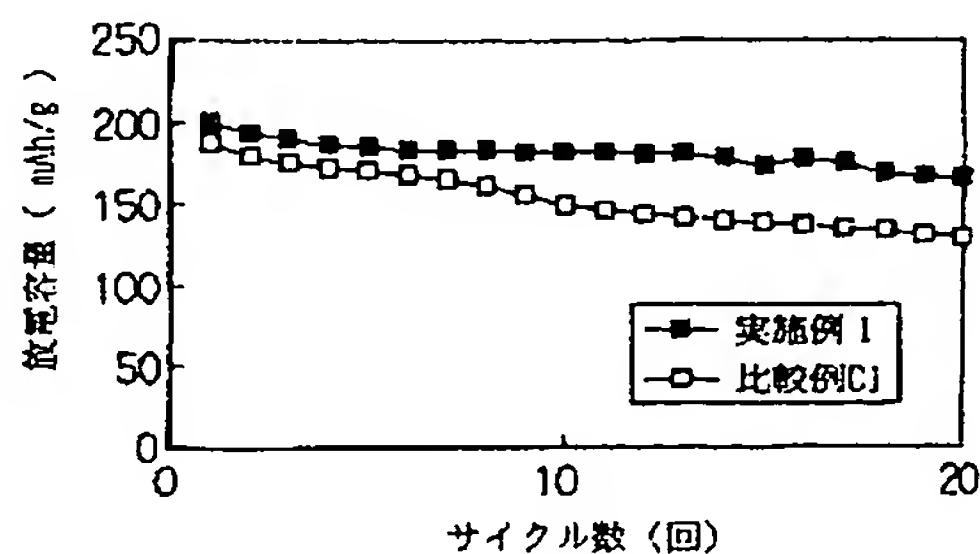
3-アミノ-4-ピラゾールカルボニトリル

【図12】



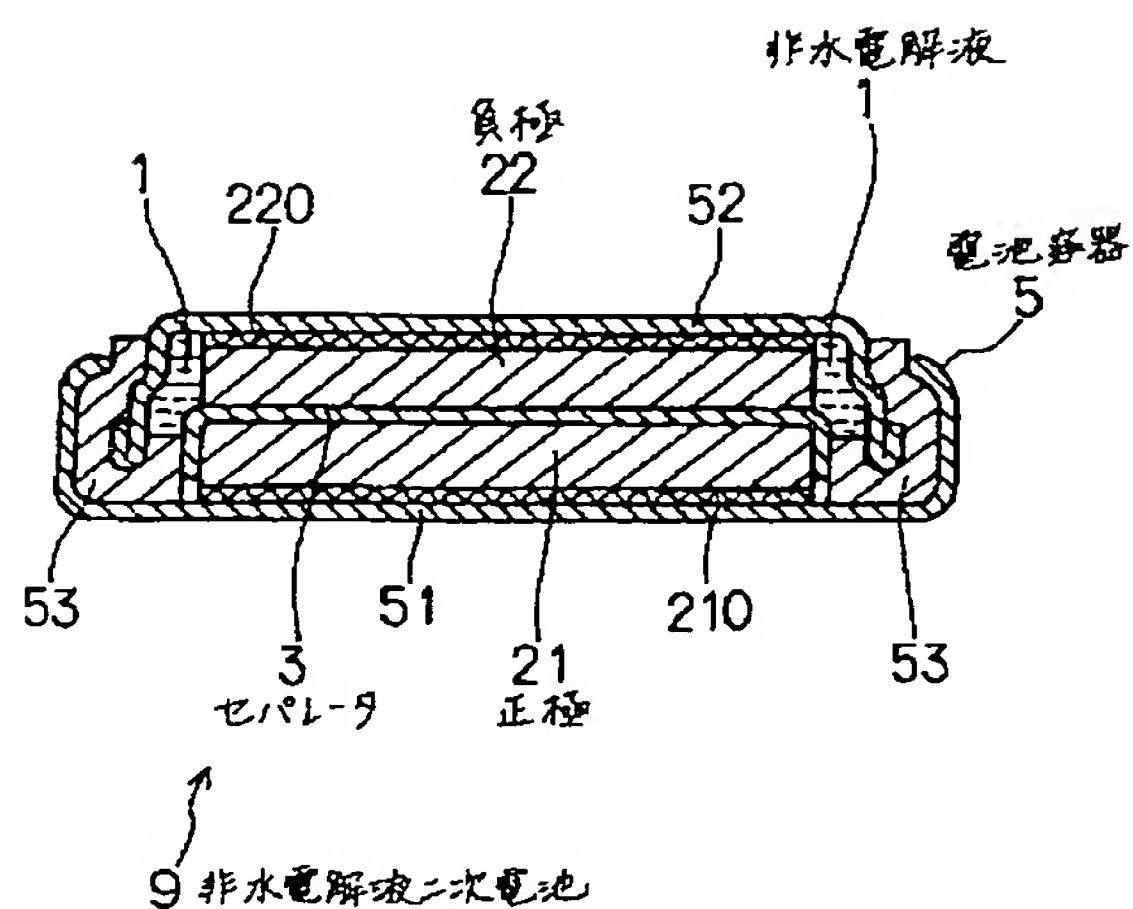
2-フェニルイミダゾール

【図15】

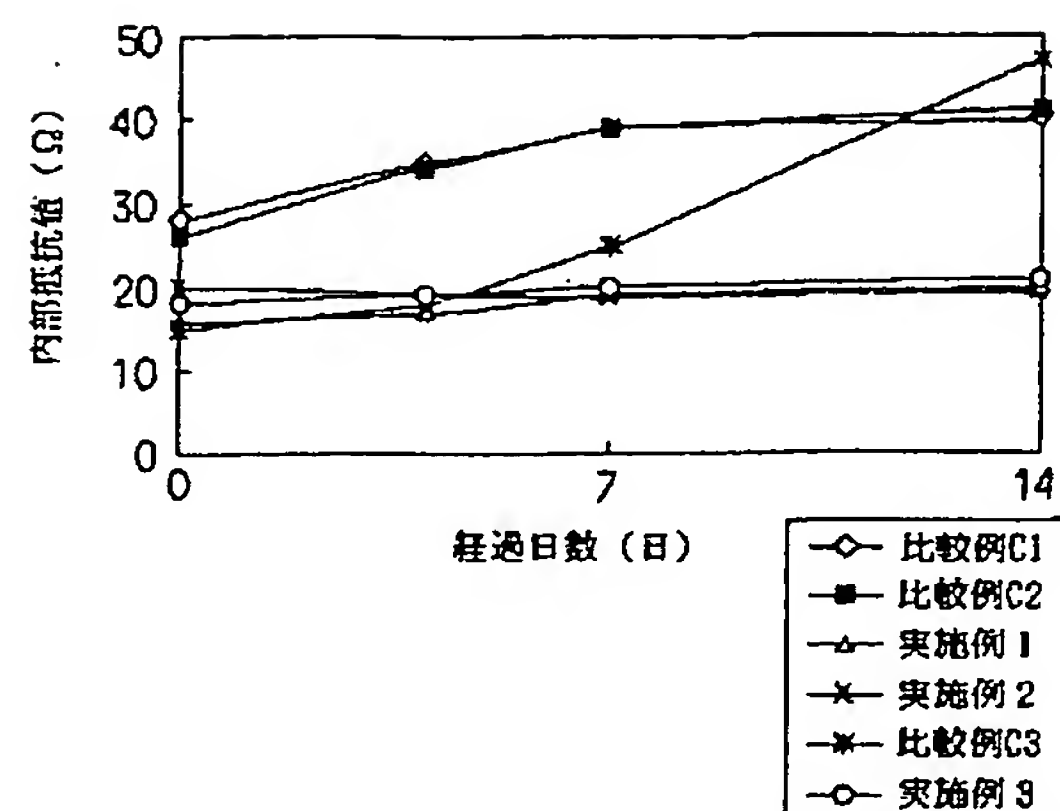




【図 1 3】



【図 1 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 0 7 D 249/02

識別記号 庁内整理番号

F I  
C 0 7 D 249/02

技術表示箇所